

Hauptmenge des Wassers beim andauernden Stehen in einem abgeschlossenen Volum gewöhnlicher Luft fort.

Bei genauerer Betrachtung erklärt sich dieser scheinbar eigenthümliche Vorgang aber doch sehr einfach daraus, dass Cuskhygrin eine tertiäre Base ist, die demnach ein Salz mit dem Kohlendioxyd zu geben nicht im Stande ist. Unter Zuhülfenahme des Krystallwassers des Cuskhygrinhydrats ist aber die Bildung eines Carbonats ermöglicht. Die Richtigkeit dieser Erklärung ergab sich aus der Thatsache, dass Cuskhygrin, in seinem gleichen Gewicht Wasser gelöst, ebenso viel oder mehr Kohlensäure aufnimmt, als das Hydrat. Dass das Carbonat im Kalipulver-Exsiccator stark, schwächer auch schon beim Stehen an der Luft dissociirt und so die Rückbildung der Base bezw. ihres Hydrats veranlasst, ist bei Basen dieser Art nicht besonders auffallend.

Vom niedrig siedenden Hygrin konnten wir ein ähnliches Hydrat nicht erhalten.

## 202. C. Graebe und S. Blumenfeld: Ueber einige 1-Derivate des Anthrachinons und Anthracens.

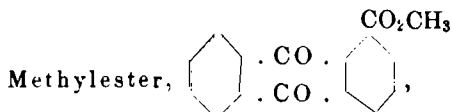
(Eingegangen am 10. Mai.)

Da über einige Monosubstitutionsproducte des Anthrachinons, welche die Substituenten in der Stellung 1 ( $\alpha$ ) enthalten, sich widersprechende Angaben vorliegen, erschien es uns von Interesse, dieselben nach einer Methode darzustellen, welche alle Zweifel ausschliesst. Als Ausgangsmaterial wählten wir die von Graebe und Leonhardt aus Hemimellithsäure synthetisch dargestellte 1-Anthrachinoncarbonsäure. Die zur Gewinnung dieser Säure erforderliche Benzoylphtalsäure (1, 2, 3),  $C_6H_3 \begin{matrix} (CO_2H)_2 \\ \diagdown \\ CO \cdot C_6H_5 \end{matrix}$ , haben wir nach den Angaben dieser Chemiker dargestellt, es aber vortheilhaft gefunden, etwas mehr Benzol zu nehmen und das Chloraluminium zu der warmen Lösung zuzugeben. Ein Theil Hemimellithsäureanhydrid wird mit 20—25 Th. Benzol bis zum Sieden erhitzt, wobei aber keine vollständige Lösung erfolgt, man lässt dann etwas erkalten und giebt vorsichtig, aber möglichst rasch 1—1½ Theile Chloraluminium zu und erhitzt noch 20—25 Minuten am aufsteigenden Kühler. Es wurden unter diesen Umständen höchstens Spuren Dibenzoylbenzoësäure gebildet und aus 10 g Hemimellithsäureanhydrid ungefähr 10 g Benzoylphtalsäure und 2 g Hemimellithsäure erhalten.

Trotz vieler Versuche gelang es uns bisher nicht, aus der Benzoylphtalsäure mehr als 50 pCt. Anthrachinoncarbonsäure zu gewinnen. Wir erhielten die besten Ausbeuten durch Eintragen der

Benzoylphtalsäure in die zehnfache Menge auf 150° erhitzte Schwefelsäure. Die Temperatur wurde noch fünf Minuten auf dieser Höhe erhalten, und dann die olivengrüne Lösung sofort in kaltes Wasser oder auf Eis gegossen.

Zur näheren Charakterisirung der 1-Anthrachinoncarbonsäure haben wir noch den



dargestellt. Die Säure wurde mit der zwanzigfachen Menge Methylalkohol übergossen; die Flüssigkeit kalt mit Chlorwasserstoff gesättigt und 24 Stunden stehen gelassen. Es hatten sich nur minimale Mengen Ester gebildet. Bei der Siedetemperatur des Methylalkohols wurde aber der grösste Theil der Säure esterificirt. Der so erhaltene Methylester ist in kaltem Methylalkohol sehr wenig, reichlicher in heissem löslich. Er ist hellgelb und schmilzt bei 189°.

Auch der von Graebe und Leonhardt aus dem Chlorid der Anthrachinoncarbonsäure und Alkohol dargestellte Aethylester vom Schmp. 169° lässt sich aus der Säure und Alkohol beim Einleiten von Chlorwasserstoff in die siedende Flüssigkeit erhalten.

#### Amid der 1-Anthrachinoncarbonsäure.

Die Säure wurde mit der 15—20-fachen Menge Benzol und etwas mehr, als der berechneten Menge Phosphorchlorid am aufsteigenden Kühler erhitzt, bis die Chlorwasserstoffentwicklung nachliess; darauf wurde Amoniak eingeleitet. Es bildet sich sofort ein Niederschlag; sowie dieser nicht mehr zunimmt, wird das Benzol mit Wasserdampf abgeblasen. Das abfiltrirte und mit Wasser ausgewaschene Amid lässt sich aus Alkohol krystallisiren. Es ist schwach gelb gefärbt und schmilzt bei 280°. Vorsichtig erhitzt lässt es sich sublimiren. In kaltem Wasser ist es unlöslich, sehr schwer in heissem Wasser und ziemlich reichlich in Alkohol löslich.

Analyse: Berechnet für  $C_6H_4 \begin{matrix} CO \\ < \\ CO \end{matrix} C_6H_3 \cdot CONH_2$ .

Procente: N 5.51.

Gef. » » 5.66.

#### 1-Aminoanthrachinon.

Obiges Amid (1 Th.) wurde in fein vertheiltem Zustand mit einer Lösung von 1 Th. Brom, 1.4 Th. Kalihydrat und 200 Th. Wasser übergossen und, da in der Kälte keine Reaction eintrat, auf dem Wasserbad erwärmt. Unter Gasentwicklung wird das hellgelbe Amid nach und nach dunkelroth. Es war nothwendig, ungefähr eine Stunde auf dem Wasserbad zu erhitzen.

Das abfiltrirte Product wurde in starker Salzsäure gelöst und nach dem Filtriren mit Wasser oder Ammoniak gefällt. Dasselbe stimmt in allen Eigenschaften mit dem von Römer durch Reduction des Nitroanthrachinons erhaltenen 1-Aminoanthrachinon überein. Wir haben zu diesem Zweck unser Product mit Aminoanthrachinon, welches wir nach den Angaben dieses Chemikers dargestellt hatten, verglichen. Römer fand den Schmelzpunkt bei 241°; bei einem Thermometer, dessen Faden ganz im Bad war, lag der Schmelzpunkt bei 242—243°. Derselbe blieb der gleiche, als diese Präparate acetylirt worden waren und dann aus dem krystallisirten Acetyl-derivat das Aminoanthrachinon regenerirt wurde. Boettger und Petersen hatten schon vor Römer durch Reduction des Nitroanthrachinons ein Aminoanthrachinon erhalten, dessen Schmelzpunkt aber bei 256° liegen soll. Um diesen Widerspruch zu heben, haben wir das Nitriren des Anthrachinons sowie die Reduction genau nach den Angaben dieser Chemiker wiederholt. Nach dem Reinigen besass das so erhaltene Aminoanthrachinon genau dieselben Eigenschaften wie dasjenige von Römer und von uns und schmolz bei 242—243° (corr.). Es existirt demnach, wie zu erwarten war, nur ein 1-Aminoanthrachinon und das in Beilstein's Handbuch als  $\alpha$ -Aminoanthrachinon aufgeführte Derivat ist zu streichen. Claus und Hertel geben an, dass sie aus  $\alpha$ -Nitroanthrachinon ein Aminoanthrachinon erhalten haben, welches mit dem von Böttger und Petersen identisch ist, bei 256° schmilzt und sich selbst in concentrirter Salzsäure nicht löst. Es kann dies aber kein Aminoanthrachinon gewesen sein, da sowohl das 1-Derivat wie das bei 302° schmelzende 2-Aminoanthrachinon in starker Salzsäure löslich sind.

#### Acetylderivat des 1-Aminoanthrachinons.

Wir haben zum Vergleich sowohl das mit Hülfe von Hemimellithsäure wie das nach Römer und nach Böttger und Petersen dargestellte Aminoanthrachinon acetylirt, indem wir es etwa eine halbe Stunde mit einem Ueberschuss von Essigsäureanhydrid bis zum Sieden erhitzen. Es wurde dasselbe bei 215° (corr.) schmelzende Acetyl-derivat erhalten. In Römer's Abhandlung ist der Schmelzpunkt zu niedrig (202°) angegeben. Durch Kochen mit concentrirter Salzsäure wird das Acetylderivat zersetzt, indem Aminoanthrachinon regenerirt wird.

#### 1-Nitroanthrachinon.

Da wir sowohl aus dem nach Böttger und Petersen wie aus dem nach Römer dargestellten Nitroanthrachinon dasselbe Aminoanthrachinon erhielten, so können auch die Nitroderivate nicht verschieden sein, wie es Römer annahm. Wir haben nun auch diese

Nitroanthrachinone verglichen und gefunden, dass sie identisch sind. Böttger und Petersen gaben den Schmelzpunkt bei  $230^{\circ}$  und Römer bei  $220^{\circ}$  an. Wir fanden, dass das 1-Nitroanthrachinon bei  $228^{\circ}$  (corrigirt) schmilzt. Zur Reinigung krystallisirt man es am besten zuerst aus Eisessig, dann aus Chloroform. Entsprechend den Angaben der genannten Chemiker ist es in Aether und Alkohol sehr schwer, in Chloroform und Eisessig schwer löslich.

#### Versuche zur Gewinnung von 1-Aminoanthracen.

Wir haben eine grössere Anzahl Versuche angestellt, um das bisher nicht bekannte 1-Aminoanthracen durch Reduction des entsprechenden Aminoanthrachinons zu erhalten. Trotz Anwendung der verschiedensten Reductionsmittel ist uns dies aber nicht gelungen. Ebenso wenig konnten wir es aus dem Amid der 1-Anthracencarbonsäure mit Hülfe der Hofmann'schen Reaction erhalten.

#### 1-Anthracencarbonsäure.

Die 1-Anthrachinoncarbonsäure aus Hemimellithsäure wurde mit der zweifachen Menge Zinkstaub und verdünntem Ammoniak auf dem Wasserbad erwärmt. Es tritt sofort Rothfärbung ein; nach etwa einer halben Stunde geht diese in eine gelbe über, welche auch bei längerem Erwärmen sich nicht mehr ändert. Aus dem Filtrat, welches eine intensiv blaue Fluorescenz zeigt, wird durch Salzsäure die Anthracencarbonsäure gefällt. Sie schmilzt bei  $245^{\circ}$ , krystallisirt aus Alkohol in gelben Nadeln und sublimirt in hellgelben Nadeln. Sie ist unlöslich in Wasser, löst sich schwer in Benzol und Chloroform, etwas besser, aber immerhin schwierig, in heissem Alkohol.

Analyse: Ber. für  $C_{14}H_9 \cdot CO_2H$ .

Procente: C 81.07, H 4.50.

Gef. » » 81.18, » 4.55.

Mit dieser Säure muss die von Liebermann und Rath aus Anthracensulfosäure erhaltene Säure identisch sein.<sup>1)</sup> Nach den Angaben dieser Chemiker wird sie bei  $220 - 230^{\circ}$  weich und schmilzt gegen  $260^{\circ}$ , hat also wahrscheinlich etwas 2-Anthracencarbonsäure enthalten.

Amid,  $C_{14}H_9 \cdot CONH_2$ . Dasselbe wurde genau so dargestellt wie oben bei dem Anthrachinoncarbonsäureamid angegeben. Das 1-Anthracencarbonsäureamid schmilzt bei  $260^{\circ}$ , während der Schmelzpunkt des Amids der 2-Anthracencarbonsäure bei  $293 - 295^{\circ}$  liegt. Es krystallisirt aus Alkohol in hellgelben Blättchen. Die alkoholische Lösung ist gelb gefärbt und fluorescirt blau. Es ist beim Kochen

<sup>1)</sup> Diese Berichte 8, 246; in Beilstein's Lehrbuch (III. Auflage) als  $\beta$ -Anthracencarbonsäure bezeichnet.

mit verdünnter wässriger Lösung von Aetznatron sehr beständig. Wie schon erwähnt, ist es uns bisher nicht gelungen, dies Amid in Aminoanthracen zu verwandeln.

Analyse: Ber. für  $C_{14}H_9 \cdot CONH_2$ .

Procente: N 6.33.

Gef. » » 6.44.

Wir veröffentlichen diese nicht ganz abgeschlossenen Versuche, weil durch den Weggang des Einen von uns von Genf die Arbeit nicht weiter fortgesetzt wurde.

Genf, Universitätslaboratorium.

### 208. R. Nietzki und Th. Knapp: Ueber einige Derivate des Dioxynaphtalins.

(Eingegangen am 14. Mai.)

$\beta$ -Naphtoldioxim.

Das von Ebert und Merz entdeckte Dioxynaphtalin von der Stellung 2:7 wird durch Einwirkung salpetriger Säure in eine Nitrosoverbindung verwandelt, welche, wie alle Orthochinonoxime, die Eigenschaften eines Beizenfarbstoffes besitzt<sup>1)</sup>.

A. Clausius<sup>2)</sup> wies nach, dass bei dieser Reaction nur eine, und nicht, wie man mit Hinblick auf die völlig symmetrische Constitution des Körpers erwarten konnte, zwei Nitrosogruppen in das Molekül eingetreten waren.

Wie wir gefunden haben, lässt sich dieses Monoxim durch Kochen mit einer alkoholischen Lösung von salzsaurem Hydroxylamin leicht in ein Dioxim überführen.

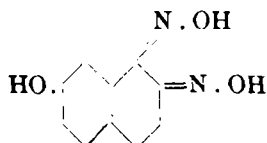
Dieser Körper krystallisirt am besten aus verdünnter Essigsäure in hellen orangefarbigen Nadelchen vom Schmelzpunkt 195°. Er ist sehr leicht in Alkohol, Aether, Essigäther und Eisessig löslich.

Analyse: Ber. für  $C_{10}H_5(NO)_2 \cdot OH$ .

Procente: C 58.82, H 3.92, N 13.72.

Gef. » » 59.17, » 4.57, » 14.07.

Der Körper, welchem nachstehende Constitutionsformel zukommt:



kann als  $\beta$ -Naphtoldioxim bezeichnet werden.

<sup>1)</sup> Der Körper wird von den Farbwerken Mühlheim unter dem Namen Dioxin« als Farbmateriale in den Handel gebracht.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 23, 517.